第 29 卷　第 10 期　　材　料　研　究　学　报　　Vol. 29 No. 10
2 0 1 5 年 1 0 月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　October 2 0 1 5

生物酶催化接枝芳纶纤维和复合材料的界面性能*

刘　洋[1]　梁国正[2]

1. 咸阳师范学院化学与化工学院　咸阳　712000
2. 苏州大学化学化工学院　苏州　215006

摘 要 用辣根过氧化物酶(HRP)作为生物活性酶催化剂在芳纶纤维纤维表面上进行接枝反应, 生成一层带有活性官能团烯丙基缩水甘油醚的包覆层, 研究了生物酶催化接枝反应对芳纶纤维综合性能的影响。结果表明, 生物酶能有效地催化纤维上的接枝反应, 酶的浓度影响单体在纤维上的接枝率。随着酶浓度的提高有更多的单体接枝到纤维上, 使表面极性官能团含量、表面自由能和表面粗糙度大幅度地提高, 使纤维与树脂之间的界面结合强度增强。同时, 与原有的纤维改性方法相比, 生物酶催化接枝法基本保持了芳纶纤维的优异热学和力学性能。

关键词 有机高分子材料, 生物酶接枝, 芳纶纤维, 表面改性, 机械性能

分类号 TB324　　　　文章编号　1005-3093(2015)10-0794-07

Surface Modification and Interface Properties of Enzyme-mediated Grafting Kevlar Fibers

LIU Yang [1**]　LIANG Guozheng [2]

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China

2. Department of Chemistryand Chemical Engineering, Soochow university, Suzhou 215006, China

*Supported by Scientific research plan projects of Shannxi Education Department No. 2013JK0918 and the Scientific Research Plan Projects of Xianyang Normal University No.12XSYK026

Manuscript received in September 23, 2014; in revised form April 10, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (029)33720704. E-mail: yanyilu200504@163.com

ABSTRACT Surface coating with functional groups on Poly (p-phenylene terephthalaramide) (Kevlar, KF) fibers was prepared through a polymerization using horseradish peroxidase (HRP) as bioactive catalyst. The effect of this approach on integrated properties of KF fibers was investigated. The results show that the polymerization can effectively perform on the fiber surface with the presence of HRP. The HRP content affects the grafting percentage of the fiber surface. More monomer was grafted on the fiber surface with the increase of HRP content, and there with the fiber surface possessed higher amount of polargroups, higher surface free energy, and higher roughness which then resulted in the enhancement of interface adhesion between the fibers with the resin matrix of the composite fibers/resin. Besides, this HRP catalytically grafted fibers hold more or less the same thermal and mechanical properties as the original KF fibers.

KEY WORDS organic polymer materials, enzyme-mediated grafting, kevlar fibers, surface modification, mechanical properties

芳纶纤维 (KF)纤维是一类主链由芳香环和酰胺键构成的线性高分子材料, 具有独特的结构和优异的综合性能, 例如突出的耐热性和热氧化稳定性、优良的综合力学性能及良好的耐腐蚀性。因此, KF纤维在许多尖端工业领域得到了广泛的应用, 特别是一些对材料性能要求苛刻的领域[1, 2]。但是, KF纤维的表面光滑且结晶度高, 使其表面极性低与基质的机械螯合能力差, 且与树脂基体之间的界面黏结性差[3]。许多物理、化学改性方法可改善KF纤维的表面性能, 如等离子体法[4]、紫外(UV)辐照法[5]、有机溶剂改性[6]、表面接枝改性[7]等。但是, 这些改性方法虽然增加了KF纤维的表面极性, 但是牺牲了一些

* 陕西省教育厅项目2013JK0918和咸阳师范学院专项科研基金12XSYK026资助项目。

2014年9月23日收到初稿; 2015年4月10日收到修改稿。

本文联系人: 刘　洋

原有的优异性能。

酶是一种生物催化剂, 只改变反应速度而不改变反应的方向和平衡点, 且在反应后不发生变化。酶具有高选择性, 反应条件温和以及高催化效率等优点, 酶催化反应在众多领域, 特别是在高新产业有诱人的应用前景[8]。现在, 用生物酶对高分子合成纤维催化接枝改性还是一项新技术[9, 10]。本文使用辣根过氧化物酶(HRP)作为催化剂, 以烯丙基缩水甘油醚(AGE)作为反应单体, 在KF纤维有活性官能团的包覆层制备PAGE接枝KF纤维, 研究表面改性方法对KF纤维综合性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验用原材料

主要原材料列于表1。

1.2 KF纤维的表面处理和生物酶接枝改性处理

先将KF纤维用丙酮、石油醚、去离子水清洗4 h以除去表面附着物, 在110℃烘干后置于干燥箱中待用。未处理的KF纤维简记为KF。

将十六烷基三甲基溴化铵、正丁醇、异辛烷溶解在磷酸盐缓冲液(PBS)缓冲溶液中, 搅拌至得到透明清亮的溶液。然后将上述液倒入含有KF纤维、1, 4-二氧六环, HRP, 烯丙基缩水甘油醚单体三角烧瓶溶液中, 在38℃脱气30 min以除去溶液中的氧气。在持续搅拌条件下将体积分数为30%的H_2O_2滴加到溶液中, 滴加时间控制在1 h以上, 待反应20 h后取出样品, 在索式提取器里分别用去离子水和丙酮处理3h。将产物在110ºC真空烘干12 h后密封保存备用。在本实验中, 不同酶浓度获得样品分别标记为KF-C (C为酶的浓度)。

1.3 复合材料的制备

树脂基体: 将双酚A二氰酸酯油浴加热至100℃熔融, 待均匀透亮后在150℃保温搅拌大约2 h。将单根KF纤维从厚度为1 mm的聚四氟乙烯圆环模具的中心穿过并固定, 再将所制备的环氧树脂基体浇入模具中, 然后在80℃真空烘箱中抽真空20 min除去气泡, 再在150℃/2 h+180℃/2 h+200℃/2 h+220℃/2 h和240℃/4 h进行固化和后处理, 然后将其在烘箱中自然冷却至室温。

1.4 样品的测试和表征

将纤维试样整理成束, 切成长度小于20 μm的粉末, 用KBr压片法制样。用Nicolet 5700型傅立叶变换红外光谱仪对试样进行测试, 测试温度为室温。

用双面胶将纤维样品粘在洁净的铜片上, 真空喷金后用低真空扫描电镜SEM(HITACHI S-4700)对处理前后的纤维表面形貌进行比较分析, 电压为15 kV。

用X射线光电子能谱仪分析处理前后纤维样品表面化学状态的变化。用MgK_{α}($h\nu$=1486.6)作为激发源, X射线枪功率为250 W, 通能23.50 eV, 光斑直径为400 Am, 测试时分析室真空度为10^{-9}Torr, 以C1s的电子结合能284.6 eV为内标对KF纤维分别进行了全谱扫描和C1s单谱扫描。

表1 主要实验原料
Table 1 raw materials

Reagent	Characterization	Manufacturers
Kevlar 1414	Industrial products	Shanghai Synthetic Fibre Research Institute
Horseradish peroxidase	Industrial products	Sinopharm chemical reagent
Phosphate buffer	AR	Commercially available
Deionized water		Commercially available
Biscyanatophenylpropane	Industrial products	Sinopharm chemical reagent
Acetone	AR	Sinopharm chemical reagent
Allyl glycidyl ether	99%	Sinopharm chemical reagent
Hexadecyl trimethyl ammonium Bromide	AR	Sinopharm chemical reagent
n-butyl alcohol	AR	Sinopharm chemical reagent
Isooctane	AR	Sinopharm chemical reagent
1, 4-dioxane	AR	Sinopharm chemical reagent

用MERCURY CCD X射线衍射仪(XRD)表征KF纤维的晶体结构, 测试范围为5−45°, 测试速率为2°/min。

在热失重分析仪(PE, TGA-7)以10℃/min的升温速率测定KF纤维在50−800℃(N_2气氛)的热失重曲线。

用动态接触角测量仪(DCAT 21, Germany)测试KF纤维的浸润性。用动态接触角测量仪测定KF纤维的表面浸润性能。将装有1 g KF纤维的圆柱状容器悬挂于电子天平壁上, 容器下端有许多小孔, 当装有KF纤维的容器下降至和液面平行时浸润液会润湿KF纤维, 测定浸润增重对浸润时间的变化曲线, 使用仪器自带软件得到KF纤维对浸润液的接触角。实验中选择的浸润液为去离子水(γ=72.8 mN/m, γ^d=21.8 mN/m, γ^p=51.0 mN/m)和乙二醇(γ=48.3 mN/m, γ^d=29.3 mN/m, γ^p=19.0 mN/m)。

使用得到的KF纤维对浸润液的接触角数据根据式(1)计算得出KF纤维表面自由能中非极性分量γ^d和极性分量γ^p的值, 从而得到KF纤维的表面自由能γ。

$$\gamma_l(1+\cos\theta)=2\sqrt{\gamma_l^d\gamma_f^d}+2\sqrt{\gamma_l^p\gamma_f^p}$$
$$\gamma_f=\gamma_f^d+\gamma_f^p \qquad (1)$$

式中θ为KF纤维对测试液的接触角, γ为表面自由能(mN/m), γ^d为表面自由能中非极性分量(mN/m), γ^p为表面自由能中极性分量(mN/m)。下标l代表测试液; 下标f代表纤维。

使用YG004N+型电子单纤维强力仪(the cross-head speed(1 mm/min), gauge length(10 mm))按照GB/T 14337-2008测试单丝拉伸强度(图1), 做10个样品的平行试验。

进行单丝拔出实验测定KF纤维复合材料的界面结合强度。使用YG004N+型电子单纤维强力仪测定KF纤维单丝从KF纤维复合材料中拔出的强度, 做10个样品的平行试验。试样的拉伸速度为

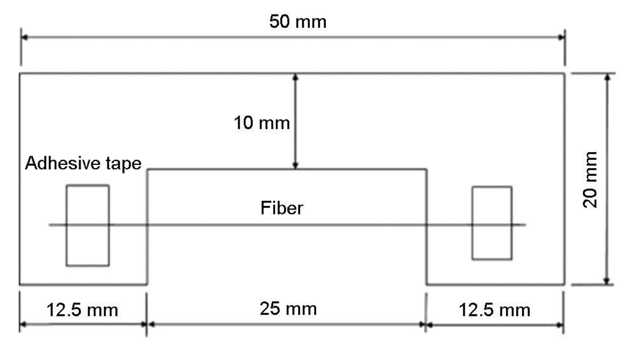


图1 单丝拉伸测试样品图

Fig.1 The diagram of monofilament tensile specimens

1 mm/min, 有效试样不少于10个。根据相关理论, 试样的拔出强度为

$$\tau_{IFSS}=\frac{F_{max}}{\pi\cdot d_f\cdot l_e} \qquad (2)$$

式中IFSS为KF纤维/树脂复合材料的界面结合强度(Pa), F_{Max}为KF纤维单丝从复合材料中拔出的最大载荷(N), d为KF纤维单丝的直径(m), l为KF纤维单丝在环氧树脂中的包埋深度(m)。

2 结果和讨论

2.1 生物酶催化接枝KF纤维的表面形貌

Radical generation

$\left[\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}\right]_n$ (K) $\xrightarrow{HRP/H_2O_2}$

$\left[\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3^{\bullet}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}\right]_n$ (1)

K· + M ⟶ M· + K (2)

Propagation

M· + (n-2)M ⟶ $M_{n-1}^{\bullet}$ (3)

K· + M ⟶ K-M· (4)

K-M· + M ⟶ K-$M_2^{\bullet}$ (5)

Termination

K-M· + $M_{n-1}^{\bullet}$ ⟶ K-M_n (6)

M· + $M_{n-1}^{\bullet}$ ⟶ M_n (7)

K· + K· ⟶ K-K (8)

EESI†(1)PAGE在KF纤维表面发生聚合的聚合机理

ESI†(1) polymerization mechanisms of PAGE polymerized on KF surface

图2给出了处理前后KF纤维的表面形貌, 依次为KF、KF-0.01、KF-0.02、KF-0.03。从图2可以看出, 未经处理纤维表面光滑, 表面吸附较少, 呈圆柱状; 而经HRP/H_2O_2催化接枝单体的纤维表面变的粗糙, 出现刻槽和凸点, 说明表面发生了接枝反应。HRP是一种亚铁血红素酶, 其结构中蛋白质与铁卟啉环结合, 可催化以有机物或无机物为底物的反应[11]。AGE在纤维表面所进行的聚合反应或是聚合机理属于自由基聚合(见ESI†(1))。HRP加入到聚合后, HRP在氧化剂H_2O_2的作用下生成阳离子自由基, 夺取了纤维中苯环上的氢, 产生了KF纤维自由基。自由基生成后诱发AGE的自由基聚合, 从而在纤维表面形成PAGE聚合物。从图中还可见, 随着酶浓度的增加表面粗糙度有逐渐增加的趋势, 说明酶浓度地增加可以提高催化接枝反应的程度。根据接枝前

后的质量(公式(2)), 可计算出纤维的接枝率(图3)。

$$GY(\%)=[(w_g-w_i)/w_i]\times 100\% \quad (3)$$

其中 GY 为接枝率, w_i 为接枝前芳纶纤维质量, w_g 是接枝后纤维质量。从图3可见, 随着酶浓度的增加纤维的接枝率呈上升趋势, 说明单体浓度不仅决定了所形成聚合物的分子量, 而且也控制着相应纤维的接枝率。AGE单体浓度很低时每一个自由基引发点引发聚合所得聚合物的分子量都很小, 且只有少数引发点能形成较长链的聚合物。因此, 在纤维表面仅可以观察到些许"丝带"状聚合物(如KF-0.01)。随着AGE浓度的增加纤维表面聚合物的平均分子量得到了增加, 分子链都得到了扩展, 越来越多的"丝带"状聚合物融合在一起, 纤维表面呈现"絮状"的聚合物(如KF-0.03), 表明越来越多的聚合物

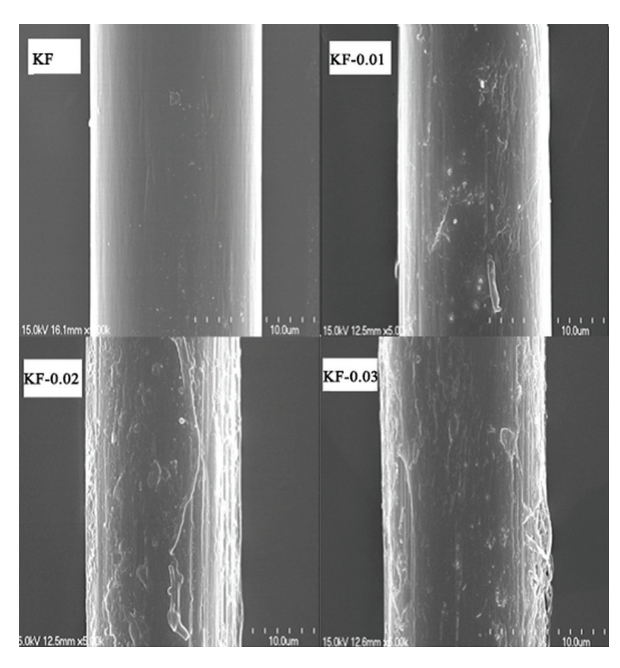


图2 不同酶浓度条件下纤维的表面形貌
Fig.2 Morphology of KF treated for different HRP content

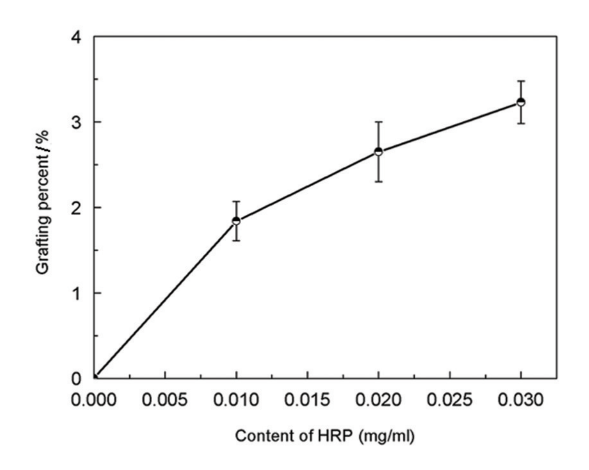


图3 HRP含量对生物酶催化接枝KF纤维接枝率的影响
Fig.3 Grafting degree of KF treated for different HRP content

包围在碳纤维表面。

2.2 生物酶催化接枝KF纤维表面化学成分

对未接枝的KF纤维和四种酶浓度下接枝过后KF纤维化学结构进行了FTIR图谱测定, 图4给出了未接枝的KF纤维和四种接枝过后KF纤维的FTIR图谱。可以看出, 与未经接枝处理的KF纤维比较, 生物酶接枝聚合处理后的纤维在1650 cm^{-1}羰基振动峰、1510 cm^{-1}苯环振动峰有明显加强, 以及1250 cm^{-1}环氧振动峰有名明显加强。同时, 在760 cm^{-1}和690 cm^{-1}处出现了新峰, 是苯环上单取代的吸收峰, 表明在苯环位置上已经成功接枝上PAGE。

为了进一步分析KF纤维表面化学元素的变化, 对改性前后的KF纤维进行XPS表征。图5给出了接枝前后表面化学组成的扫描谱图。从图5可以看出, 每条曲线均出现了三个较强的尖峰, 分别对应纤维表面所含有的三种元素C、N、O。分别对峰的强度积分可定性地判断出三种元素的相对含量, 如表2所示。可以发现, 经生物酶接枝聚合改性处理后纤维表面的C含量有所减少, 而O含量明显增加, N

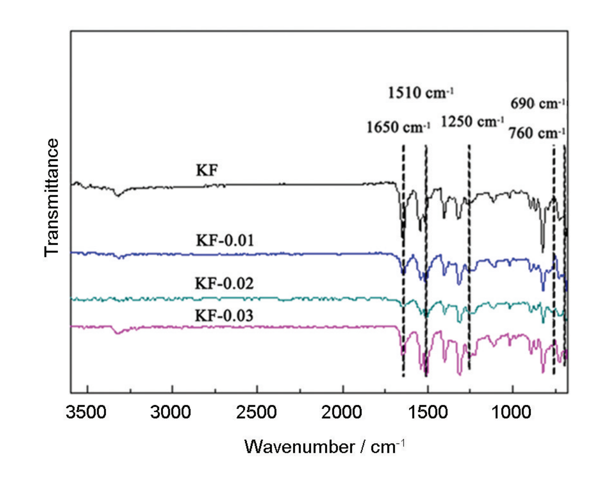


图4 不同酶浓度条件下纤维表面红外图谱
Fig.4 Fourier transform infrared spectroscopy of KF treated for different HRP content

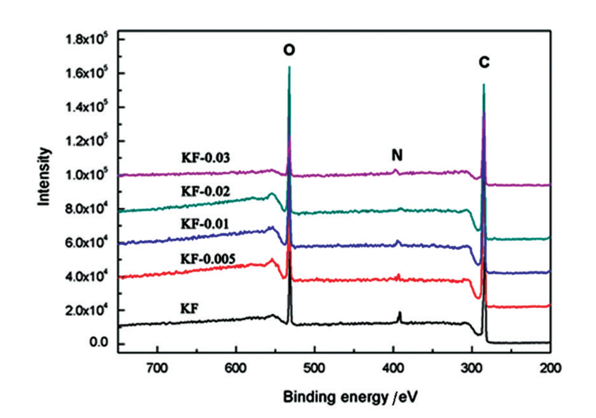


图5 不同酶浓度条件下纤维表面XPS扫描图谱
Fig.5 XPS curves of KF treated for different HRP content

含量大幅度下降。其原因是, PAGE的形成引入了大量的含氧官能团, 且PAGE本身并无氮元素。开始时, 因单体浓度低形成的聚合物少, 因此各个元素含量变化不大。随着单体浓度的增加KF纤维表面逐渐形成大分子量的聚合物, 直至最后形成一层致密的包覆层。XPS检测的深度只有在10nm左右, 因此N元素含量才会大幅度下降。

2.3 生物酶催化接枝KF纤维的结晶度和单丝的拉伸性能

图6给出了KF纤维的广角X-射线衍射图谱, 其晶体参数列于表3。由图6可见, KF纤维的聚集态结构存在结晶-非晶排列的两相结构。同时, 对比改性前后纤维晶格参数可见基本未发生变化。即生物酶接枝改性技术未对KF纤维的内部晶体结构造成影响, 说明纤维整体的晶格结构并未随酶接枝改性发生改变[12]。但是, 在改性后纤维的结晶程度发生了下降, 可能是酶接枝后碳纤维表面官能团的改变导致碳纤维整体的结晶度发生了变化。

同时, 为了直接观察酶接枝对纤维力学性能的影响, 观察了改性前后纤维单丝拉伸强度变化。如图7所示, KF纤维单丝平均断裂强力在接枝后存在小幅度的降低。这充分说明, 纤维在接枝后纤维的结晶程度下降导致纤维的整体强度下降。

2.4 生物酶催化接枝KF纤维的热学性能

图8给出了KF和PAGE接枝KF纤维的TG和DTG曲线, 相应的热力学参数初试分解温度(T_{di}), 最大分解温度(T_{max})和残炭率(Y_c)列于表4。从图8可见, 与未改性的KF纤维相比, 酶接枝的纤维T_{di}稍稍降低, T_{max}则从565.4℃下降到了560.3℃。这表明, 接枝后纤维的热力学性能稍有下降, 但是芳纶纤维整体的热力学性能依然能够保持。同时还可以发现, 热学温度的下降与纤维表面接枝的程度有关。纤维表面接枝的聚合物程度越大, 其T_{max}下降程度越大, 因此改性后的纤维有一个较低的Y_c值。

2.5 生物酶催化接枝KF纤维浸润性

接触角和表面自由能是最典型的界面润湿性能评价指标, 经生物酶催化接枝后的KF纤维接触角和表面自由能列于表5所示。从表5可见, 无论是去离子水还是乙二醇, 未处理的KF纤维接触角都很大。这意味着, 不管对强极性溶剂还是弱极性溶剂, KF纤维的润湿性都较差。而经酶接枝后纤维对以上两种溶剂的接触角都有了明显地减少, 浸润性得到了提高。表面粗糙度的增加和极性官能基团的引入, 是纤维表面润湿性能得以提高的主要原因。同时,

表2 不同酶浓度条件下纤维表面元素组成含量

Table 2 Compositions of KF treated for different HRP content

Specimens	Compositions (%, atom fraction)		
	C1s	O1s	N1s
KF	76.1	12.4	11.5
KF-0.005	75.3	13.8	10.9
KF-0.01	74.9	13.6	11.5
KF-0.02	71.4	21.2	7.4
KF-0.03	70.8	20.8	9.4

表3 不同酶浓度条件下纤维表面晶体参数

Table 3 Relative crystal parameters of KF treated for different HRP content

Specimens	Crystalline X_c(%)	Crystal size (nm)		
		L_{100}	L_{200}	L_{004}
KF	62.33	4.2	4.3	3.3
KF-0.01	60.59	4.1	4.0	3.1
KF-0.02	59.32	3.9	4.0	3.2
KF-0.03	59.08	4.0	3.9	3.2

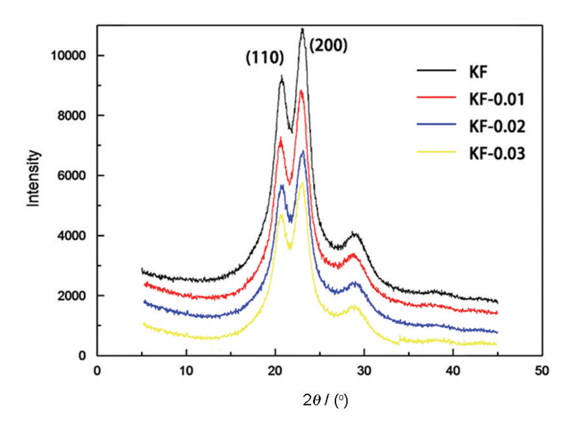


图6 不同酶浓度条件下纤维表面广角X衍射谱图

Fig.6 XRD curve of KF treated for different HRP content

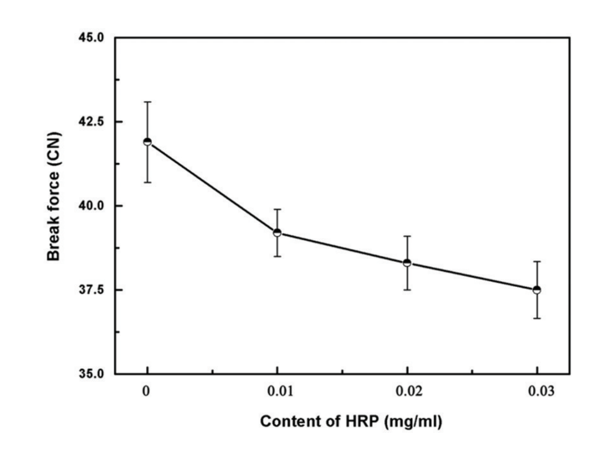


图7 不同酶浓度条件下纤维单丝拉伸性能

Fig.7 Tensile properties of monofilament of KF treated for different HRP content

由于引入的官能基团是亲水性的, KF纤维对水的接触角下降幅度要明显大于其对乙二醇的下降幅度。

表面自由能(γ)由极性分量(γ^p)和非极性分量(γ^d)组成, 生物酶接枝改性前后KF纤维的表面自由能数据如表4所示。可以看出, 改性后纤维的表面自由能比KF纤维有明显的提高, 其中KF-0.03表面自由能为29.3 mN/m, 大约是KF的1.3倍。其主要原因, 一是引入PAGE帮助克服液体的表面张力, 使之能更容易的在纤维表面铺展开来。同时, 与KF相比, PAGE接枝KF表面自由能中伴随着极性分量(γ^p)显著增加, 非极性分量(γ^d)明显减少, 说明PAGE接枝KF表面自由能的增加主要是源于极性分量(γ^p)的贡献。而极性分量(γ^p)增加的原因, 是大量的极性官能基团引入到纤维表面[13]。

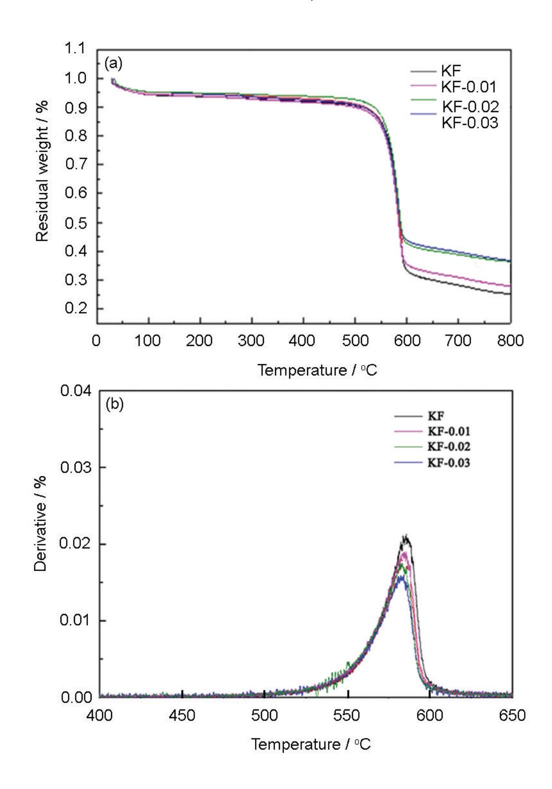


图8 不同酶浓度条件下纤维的TG曲线和DTG曲线
Fig.8 Relative (a) TG and (b) DTG curves of KF treated for different HRP content

2.6 生物酶催化接枝KF纤维的界面结合强度

从图9可见, KF/CE体系界面粘结性随着酶浓度地增加而增加。当酶浓度达到0.03 mg/ml时比未改性的纤维的IFSS增加20.8%。这可能是两方面原因导致的: 其一是纤维表面粗糙度和比表面积的增加使其拔出力和拔出能增加, 其二是利用化学反应

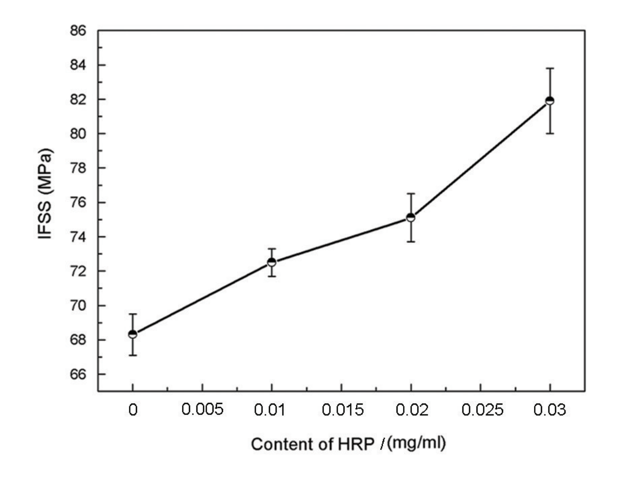


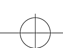
图9 不同酶浓度条件下纤维的界面结合强度
Fig.9 IFSS of KF treated for different HRP content

表4 不同酶浓度条件下纤维的相关热分解参数
Table 4 Relative parameters of thermal decomposition of KF treated for different HRP content

Specimens	T_{di}(℃)	T_{max}(℃)	Y_c at 800℃ (%)
KF	558	565.4	36.8
KF-0.01	557	562.8	33.2
KF-0.02	557	562.5	27.5
KF-0.03	557	560.3	24.6

表5 不同酶浓度条件下纤维的接触角以及表面能
Table 5 Contact angle and surface energy of KF treated for different HRP content

Specimens	Contact angle (°)		γ^p (mN/m)	γ^d (mN/m)	γ (mN/m)
	Deionized water	Ethylene glycol			
KF	84.5±1.5	76.0±1.2	4.8	17.2	22.0
KF-0.01	80.3±1.2	75.7±1.0	5.2	18.2	23.4
KF-0.02	77.1±1.5	74.0±1.2	7.1	18.4	25.5
KF-0.03	65.6±1.7	72.8±1.7	10.8	18.5	29.3



使其体系粘结性增强, 氰酸酯与AGE环氧基团发生化学反应形成化学交联提升界面强度, 其方程式如ESI†(2)所示[14, 15]。

ESI†(2)AGE与氰酸酯反应
ESI†(2) the reaction scheme of AGE and CE

3 结　论

以AGE为单体、HRP为催化剂在反相微乳液体系中可对芳纶纤维进行表面改性。生物酶可有效地催化纤维上的接枝反应, 且酶的浓度影响单体在纤维上的接枝率。随着酶的浓度增加大量含有亲水性极性官能基团被引入纤维表面, 表面粗糙度和极性官能基团数量上升, 对去离子水和乙二醇的接触角降低, 纤维表面自由能得到提升。同时, 接枝后纤维晶体结构不变, 保持纤维原有的热学与力学性能。

参 考 文 献

1 M. Afshari, D. J. Sikkema, K. Lee, M. Bogle, High performance fibers based on rigid and flexible polymers, Polymer Reviews, **48**(2), 230(2008)

2 M. Takayanagi, S. Ueta, W. Lei, K. Koga, A new chemical method of surface-treatment of Kevlar fiber for composites with epoxy resin, Polymer journal, **19**(5), 467(1987)

3 S. L. Kaplan, W. P. Hansen, Gas Plasma Treatment of Kevlar and Spectra Fabrics for Advanced Composites, International SAMPE technology conference (SAMPE society for the advancement of material), (1997)

4 M. Su, A. Gu, G. Liang, L. Yuan, The effect of oxygen-plasma treatment on Kevlar fibers and the properties of Kevlar fibers/bismaleimide composites, Applied Surface Science, **257**(8), 3158(2011)

5 F. Bédoui, N. S. Murthy, F. M. Zimmermann, Enhancement of fiber-matrix adhesion by laser ablation-induced surface microcorrugation, Journal of Materials Science, **43**(16), 5585(2008)

6 G. Li, C. Zhang, Y. Wang, P. Li, Y. Yu, X. Jia, Interface correlation and toughness matching of phosphoric acid functionalized Kevlar fiber and epoxy matrix for filament winding composites, Composites Science and Technology, **68**(15), 3208(2008)

7 R. Ou, H. Zhao, S. Sui, Y. Song, Q. Wang, Reinforcing effects of Kevlar fiber on the mechanical properties of wood-flour/high-density-polyethylene composites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **41**(9), 1272(2010)

8 H-U. Bergmeyer. Methods of enzymatic analysis (Elsevier, 1965) p.129

9 S. Li, A. Gu, G. Liang, L. Yuan, J. Xue, A facile and green preparation of poly (glycidyl methacrylate) coated aramide fibers, Journal of Materials Chemistry, **22**(18), 8960(2012)

10 G. Fan, J. Zhao, Y. Zhang, Z. Guo, Grafting modification of Kevlar fiber using horseradish peroxidase, Polymer bulletin, **56**(4-5), 507(2006)

11 J. C. Zhao, G. Z. Liang, Z, A, Guo, G, S, Zhang, Surface Modification of UHMWPE Fibers Using Enzyme as Catalyst, Acta Materiae Compositae Sinica, **21**(4), 62(2004)
(赵景婵, 梁国正, 郭治安, 张钢升, 生物酶催化UHMWPE纤维表面改性, 复合材料学报, **21**(4), 62(2004))

12 R. J. Davies, M. Burghammer, C. Riekel, Simultaneous microfocus Raman and microfocus XRD: probing the deformation of a single high-performance fiber. Macromolecules, **39**(14), 4834(2006)

13 Z. Xu, L. Chen, Y. Huang, J. Li, X. Wu, X. Li, Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy, European polymer journal, **44**(2), 494(2008)

14 A. Fukunaga, S. Ueda, M. Nagumo, Air-oxidation and anodization of pitch-based carbon fibers, Carbon, **37**(7), 1081(1999)

15 A. Bismarck, M. Kumru, B. Song, J. Springer, E. Moos, J. Karger-Kocsis, Study on surface and mechanical fiber characteristics and their effect on the adhesion properties to a polycarbonate matrix tuned by anodic carbon fiber oxidation, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **30**(12), 1351(1999)